* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- 1. Organic electroluminescence device which it is organic electroluminescence device including anode, cathode, and organic field across which it faced between them, and said anode refining layer contacts [said anode] said organic field including metal layer, barrier layer, and anode refining layer, and is characterized by arranging said anode so that light may be emitted by said cathode.
- 2. Device according to claim 1 which front face of said barrier layer oxidizes and forms said anode refining layer.
- 3. Device according to claim 1 which adheres to said anode refining layer on said barrier layer.
- 4. said barrier layer the [, such as InN,] the device containing an III group nitride according to claim 1.
- 5. Device according to claim 1 with which said metal layer contains aluminum or Cu.
- 6. Device according to claim 1 which has work function with said high anode refining layer.
- 7. Device containing metal which has visible-spectrum reflection factor so that said metal layer may increase amount of light emitted from said cathode according to claim 1.
- 8. Device according to claim 1 with which said anode refining layer, said barrier layer, or its both absorb visible ray powerfully.
- 9. Device according to claim 1 with which said metal layer contains metal stack of arbitration, such as Pt on the alloy of aluminum, Cu, Mo, Ti, Pt, Ir, nickel, Au, Ag, or arbitration, or aluminum.
- 10. The device according to claim 1 with which said metal layer is formed on a substrate.
- 11. The device according to claim 10 said whose substrate is a silicon substrate.
- 12. The device according to claim 11 said whose silicon substrate is a crystalline substance.
- 13. The device according to claim 10 with which said substrate includes a polish recon circuit or an amorphous circuit.
- 14. The device according to claim 11 with which said silicon substrate contains an integrated circuit.
- 15. The device according to claim 1 chosen so that said anode refining layer may make possible a hole injection with the sufficient effectiveness to said organic field.
- 16. The device according to claim 1 chosen so that said anode refining layer may form the stable interface with said organic field.
- 17. The device according to claim 1 said whose anode refining layer is a conductive or insulating thing.
- 18. The device according to claim 1 on which an oxide layer functions as an anode refining layer.
- 19. The device according to claim 1 with which said barrier layer isolates said anode refining layer from said metal layer physically and chemically by forming an obstruction while a charge enables it to pass the interface with said metal layer and said anode refining layer.
- 20. The device according to claim 1 said whose barrier layer is a conductive or insulating thing.
- 21. A device according to claim 1 with high barrier layer [said] reflexibility.

- 22. The device according to claim 1 with which said anode refining layer contains ITO, ZnO, MgO, Sn 2O3, In2O3, RuO2, or V2O5.
- 23. The device according to claim 1 with which said anode refining layer contains [said barrier layer] V2O5 including nickel layer and a NiOx layer.
- 24. The display on which said device is formed on a substrate including at least one device by claim 1, or an array.
- 25. The display according to claim 24 said whose substrate is a silicon substrate.
- 26. The display according to claim 25 on which a circuit is unified in said substrate.
- 27. The display according to claim 26 designed so that said circuit may drive said device.
- 28. The display according to claim 24 on which said anode is patternized.
- It is Approach for Creating Organic Electroluminescence Device Including Anode, Cathode, and Organic Field across which it Faced between Them. Said Approach 29. Metal Layer, By forming the barrier layer located on said metal layer, and the anode refining layer located on said barrier layer The approach by which said anode is arranged so that said anode refining layer may contact said organic stack and light may be emitted by said cathode including the step which builds said anode before formation of said organic field and a cathode.
- 30. The approach according to claim 29 which an oxide functions as said anode refining layer, and is formed when said oxide oxidizes the front face of said barrier layer.
- 31. The approach according to claim 29 formed when said anode refining layer adheres it on said barrier layer.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号 特表2001-507167

(P2001-507167A)

(43)公表日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ			ج	-7]-ド(参考)
H05B	33/26			H05B	33/26		Z	
H01L	33/00			H01L	33/00		E	
H 0.5 B	33/02			H05B	33/02			
	33/10				33/10			
	33/14				33/14		Α	
		審査	請求	有 予	備審查請求	未請求(全	32 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	 }	特顯平11-539081		(71) 出題	人 インタ	ーナシヨナル	・ヒシ	ネス・マシーン
(86) (22)出	顧日	平成10年2月2日(1998.2.2)			ズ・コ	ーポレーショ	ン	
(85)翻訳文抵	出日	平成11年10月1日(1999.10.1)			アメリ	カ 合衆 国1050	4. = 3	ーヨーク州ア
(86)国際出席	番号	PCT/IB98/00124			ーモン	ク、オールド	•オー	チャード・ロー
(87) 国際公開	番号	WO99/39393			ド (番	地なし)		
(87)国際公開	日	平成11年8月5日(1999.8.5)		(72)発明	渚 パイア	ーライン、テ	イルマ	ン、エー
(81)指定国		JP, US			スイス	国キルヒベル	ク、ホ	ルンハルデンシ
			•		ュトラ	一七 1		
				(72)発明	オ ハスカ	ル、エイアフ		
					スイス	国チューリッ	ヒ、ル	ターシュトラー
					セ 2			-
				(74)代理	!人 弁理士	坂口 博	(外1:	名)

(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオード用のアノード改質

(57)【要約】

カソード (51) と、アノード (48、47、46) と、前記アノードとカソードとの間に電圧が印加された場合にそこでエレクトロルミネセンスが発生する有機領域 (50、49) とを含む有機発光デバイスを提供する。アノードは、金属層 (46) と、障壁層 (47) と、アノード改質層 (48) とを含む。カソード (51) により光が放出される。

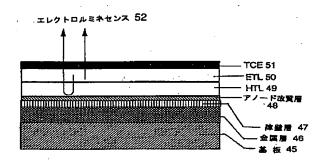


FIG. 4

最終頁に続く

【特許請求の範囲】

- 1. アノードと、カソードと、その間にはさまれた有機領域とを含む有機エレクトロルミネセンス・デバイスであって、前記アノードが、
- 一金属層と
- -障壁層と
- -アノード改質層とを含み、

前記アノード改質層が前記有機領域と接触し、前記カソードにより光が放出されるように前記アノードが配置されていることを特徴とする、有機エレクトロルミネセンス・デバイス。

- 2. 前記障壁層の表面が酸化されて前記アノード改質層を形成する、請求項1に記載のデバイス。
- 3. 前記アノード改質層が前記障壁層上に付着される、請求項1に記載のデバイス。
- 4. 前記障壁層がInNなどの第III族窒化物を含む、請求項1に記載のデバイス。
- 5. 前記金属層がA1またはCuを含む、請求項1に記載のデバイス。
- 6. 前記アノード改質層が高い仕事関数を有する、請求項1に記載のデバイス。
- 7. 前記金属層が、前記カソードより放出される光の量を増加するように可視スペクトル反射率を有する金属を含む、請求項1に記載のデバイス。
- 8. 前記アノード改質層または前記障壁層あるいはその両方が可視光線を強力に吸収する、請求項1に記載のデバイス。
- 9. 前記金属層が、A1、Cu、Mo、Ti、Pt、Ir、Ni、Au、または Ag、あるいは任意のその合金またはA1上のPtなどの任意の金属スタックを 含む、請求項1に記載のデバイス。
- 10. 前記金属層が基板上に形成される、請求項1に記載のデバイス。
- 11. 前記基板がシリコン基板である、請求項10に記載のデバイス。
- 12. 前記シリコン基板が結晶質である、請求項11に記載のデバイス。
- 13. 前記基板がポリシリコン回路またはアモルファス回路を含む、請求項10

に記載のデバイス。

- 14. 前記シリコン基板が集積回路を含む、請求項11に記載のデバイス。
- 15. 前記アノード改質層が、前記有機領域への効率のよい正孔注入を可能にするように選択される、請求項1に記載のデバイス。
- 16. 前記アノード改質層が、前記有機領域との安定した界面を形成するように選択される、請求項1に記載のデバイス。
- 17. 前記アノード改質層が導電性または絶縁性のものである、請求項1に記載のデバイス。
- 18. 酸化物層がアノード改質層として機能する、請求項1

に記載のデバイス。

- 19. 電荷が前記金属層および前記アノード改質層とのその界面を通過できるようにしながら、障壁を形成することにより、前記障壁層が前記アノード改質層を前記金属層から物理的および化学的に隔離する、請求項1に記載のデバイス。
- 20. 前記障壁層が導電性または絶縁性のものである、請求項1に記載のデバイス。
- 21. 前記障壁層が反射性が高い、請求項1に記載のデバイス。
- 22. 前記アノード改質層が、ITO、ZnO、MgO、SnzO3、InzO3、 RuOz、またはVzO5を含む、請求項1に記載のデバイス。
- 23. 前記障壁層がNi層とNiOx層を含み、前記アノード改質層がVzOsを含む、請求項1に記載のデバイス。
- 24. 請求項1による少なくとも1つのデバイスを含み、前記デバイスが基板上 に形成されるディスプレイまたはアレイ。
- 25. 前記基板がシリコン基板である、請求項24に記載のディスプレイ。
- 26. 回路が前記基板内に統合される、請求項25に記載のディスプレイ。
- 27. 前記回路が前記デバイスを駆動するように設計される、請求項26に記載のディスプレイ。
- 28. 前記アノードがパターン化される、請求項24に記載のディスプレイ。

29. アノードと、カソードと、その間にはさまれた有機領域とを含む有機エレクトロルミネセンス・デバイスを作成するための方法であって、前記方法が、

-金属層と、前記金属層上に位置する障壁層と、前記障壁層上に位置するアノー ド改質層とを形成することにより、前記有機領域およびカソードの形成の前に前 記アノードを構築するステップを含み、

前記アノード改質層が前記有機スタックと接触し、前記カソードにより光が放出 されるように前記アノードが配置されている方法。

- 30.酸化物が前記アノード改質層として機能し、前記酸化物が前記障壁層の表面を酸化することによって形成される、請求項29に記載の方法。
- 31. 前記アノード改質層が、前記障壁層上にそれを付着することによって形成される、請求項29に記載の方法。

.1

【発明の詳細な説明】

有機発光ダイオード用のアノード改質

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネセント・ディスプレイおよびそれを作成する ための方法に関する。

発明の背景

有機エレクトロルミネセンス(EL)は、個別の発光ダイオード(LED)、アレイ、およびディスプレイに応用可能であるために、広範囲にわたって研究されてきた。有機材料は、潜在的に多くのLEDの応用例において半導体に取って代わり、まったく新しい応用例を可能にすることができる。有機LED(OLED)の作成が容易であり、改良された有機材料の開発が継続することにより、新規かつ安価なOLEDディスプレイの可能性が約束される。

低効率の有機ELは、たとえば、ヘルフリッヒ (Helfrich) 他のPhysical Review Letters, Vol.14, No.7, 1965, pp.229-231に何年も前に報告されている。 最近の開発は、効率のよい有機ELに関する 2 通りの報告、すなわち、C.W.タン (Tang) 他のApplied Physics Letters, Vol.51, No.12, 1987, pp.913-915およりびボローズ (Burroughes)他のNature, Vol.347, 1990, pp.539によって駆り立てられたものである。タン

論文では、分子化合物の真空蒸着を使用して2つの有機層を有するOLEDを形成している。ボローズ論文では、ポリ(pーフェニレンビニレン)というポリマーをスピン・コーティングして単一有機層OLEDを形成している。タン論文ならびにN・グリーンハム (Greenham) 他のNature, Vol.365, 1993, pp.628—630所載のその後の研究に記載されている利点は、適切な有機多層および電極金属の選択によって得られるOLED設計の改良により主に達成されていた。

第1A図に示すように可能なものの中で最も単純なOLED構造は、放出層10内で出会い、再結合して光を生成する電子(e⁻)と正孔(h⁻)をそれぞれ注入するカソード11とアノード12の両方の電極間にはさまれた有機放出層10からなる。電極の仕事関数が有機層10のそれそれの分子軌道(MO)と一致す





る場合に改良されたパフォーマンスが達成されることが分かった(D.D.C.ブラドリー (Bradley) , Synthetic Metals, Vol.54, 1993, pp.401–405、J.ペン (Pen g) 他のJapanese Journal of Applied Physics, Vol.35, No.3A, 1996, pp.L317 -L319、I.D.パーカー (Parker) , Journal of Applied Physics, Vol.75, No.3 , 1994, pp.1656–1666) 。このような改良された構造を第1B図に示すが、最適化電極材料13および14は有機層10へのキャリア注入に対するエネルギー障壁を低減する。依然として、単一有機層構造のパフォーマンスは不十分である。というのは、電子は有機層10を横切ってアノード14に達することができるかまたは

正孔がカソード13に達する場合があり、いずれの場合も、光を伴わない電流が 発生し、OLED効率が低下するからである。

また、バランスの取れた電荷注入も重要である。たとえば、カソードが電子注入に対して大きいエネルギー障壁を有する場合、優れたアノードの有用性は限定される。第2図は、ほとんどの電子が注入されず、正孔はカソード15内またはその付近で非放射的に再結合するしかないように、大きい電子障壁16を備えたりデバイスを示している。アノードおよびカソードの材料は、バランスの取れた電荷注入および最適化したOLED効率が得られるように、それぞれのMOに均等に一致しなければならない。

電子および正孔の伝達関数が別々の有機層と、電子伝達層20(ETL)と、正孔伝達層(HTL)21との間に分割される改良された構造を第3図に示す。 C.W.タン(Tang)他のJournal of Applied Physics, Vol.65, No.9, 1989, pp.3 610-3616には、より高いキャリア移動度が2有機層のOLED設計で達成され、この結果、OLEDの直列抵抗が低下し、動作電圧が低いときに等しい光出力が可能になることが記載されている。電極22、23は、ETL20およびHTL21のMOにそれぞれ一致するように個別に選択することができ、再結合はいずれかの電極から離れた有機層20および21の界面24で行われる。電極としてTangではMgAg合金カソードを使用し、アノードとしてガラス基板上に付着され

た透明なインジウムースズー酸化物(ITO)を使用していた。エグサ(Egusa)他のJapanese Journal of Applied Physics, Vol.33, No.5A, 1994, pp.2741–2745では、有機多層材料の適切な選択の結果、エネルギー障壁が有機界面で電子と正孔の両方をブロックすることを示している。これは第3図に示され、有機材料の適切な選択によって電子はHTL21に入らないようにブロックされ、正孔はETL20に入らないようにブロックされている。この特徴により(第2図に示すように)接点付近での消失効果が低下し、放射再結合の強化をもたらす小さい界面ボリューム内の高密度の電子および正孔も約束される。

十分理解され、広く使用されている多層デバイス・アーキテクチャにより、OLEDのパフォーマンス上の制約として残っているのは電極である。電極材料の主な性能指数は、関連有機MOに対する電極フェルミ・エネルギーの位置である。応用例によっては、光の抽出を支援するために電極が透明であるか反射性が高いことも望ましいことである。また、電極は、長期のOLEDの安定性をもたらすために隣接する有機材料に対して化学的に不活性でなければならない。

カソードに対して大いに注意が向けられてきた。というのは、良好な電子注入 器は低仕事関数の金属であり、これも化学的に反応性のものであり、大気中で迅 速に酸化し、OLEDの信頼性と寿命を制限するからである。一方、アノード接 点の最適化にはあまり注意が向けられてこなかった。という

のは、従来のITOアノードは一般にカソード接点より性能が優れており、その結果、過剰な正孔が発生する。この過剰のため、ならびにITOの透明性に関連する便益のため、アノードの改良はカソードの改良ほど積極的に探求されていない。

しかし、ITOは決して理想的なアノードではない。ITOはOLED内へのIn拡散の結果としてのデバイスの劣化の原因であり、最終的には、G.サウアー (Sauer) 他のFresenius J. Anal. Chem., pp.642-646, Vol.353(1995)によって特定されるように短絡が発生する。ITOは多結晶であり、その多数の結晶粒界によってOLED内への汚染物質拡散のための豊富な経路がもたらされる。最後に、ITOは酸素の貯蔵所であり、多くの有機材料に対して有害な影響を有する

ものとして知られている(J.C.スコット(Scott),J.H.カウフマン(Kaufman),P.J.ブロック(Brock),R.ディピエトロ(DiPietro),J.サレム(Salem),J.A.ゴイタ(Goita)のJ. Appl. Phys.,Vol.79,p.2745,1996を参照)。これらのすべての問題にもかかわらず、ITOT/-ドは好まれている。というのは、それより優れた透明電極材料は一切知られておらず、ITOは多くの応用例に対して適度な安定性をもたらすからである。

従来のOLEDはITOアノードにより光を抽出するが、透明度の高いカソード(TC)による光の抽出に頼るアーキテクチャは、透明なOLEDまたは不透明な基板上に作成さ

れたOLEDに望ましいものである。Siは特に望ましいOLED基板である。というのは、Siウェハに作成された回路は表示機能を提供する駆動回路と低コストで統合できるからである。Si回路の小型化および顕著なパフォーマンスを考えると、高い情報内容のOLED/SiディスプレイはSi集積回路(IC)上に安く作成できるだろう。

TCを取り入れる最も単純な手法は、薄い半透明の低仕事関数金属層、たとえるは、CaまたはMgAgに続いて、たとえば、ブロヴィク (Bulovic) 他のNature, Vol.380, No.10, 1996, p.29または1997年12月11日に公開された同時係属のPCT特許出願PCT/IB96/00557 (公開番号第WO97/47050号)で報告されているようなITOまたは他の透明な単数または複数の導電材料を付着することである。このようなTC OLEDの効率を最大限にするため、TCによりより多くの光を外に向けることができる反射性の高いアノードが望ましい。その結果、ITOの低い反射率はTC OLEDの短所である

あるいは、応用例によっては、OLEDまたはそれに基づくディスプレイのコントラスト比を増加することがより重要になる場合もある。この場合、TC OLEDは、無反射で吸収性の高いアノードから利益を得ることができるだろう。この場合もITOの光学特性は短所である。

高仕事関数の金属は、TC OLED用の反射性の高いアノードを形成できる

だろう。このような金属の一部、たとえ

ば、AuはITOより大きい仕事関数を有するが(5.2 e V対4.7 e V)、 有機材料における拡散率が高いので寿命は損なわれる可能性がある。ITOから のInのように、より悪いことにAuは、多くの有機材料により容易に拡散し、 最終的にデバイスの短絡を引き起こす可能性がある。

Si基板上にOLEDを作成するための努力がなされてきたパーカー(Parker)およびキム(Kim)、Applied Physics Letters、Vol.64、No.14、1994、pp.1774—1776)。Siは、そのバンドギャップが小さく、仕事関数が中位のために、有機MOへの電子および正孔の両方の注入に関する障壁が大きく、したがって、電極としての性能は不十分である。パーカーおよびキムは、SiとOLEDとの間にSiOz中間層を追加することにより、この状況をいくらか改善した。SiOz絶縁体での電圧降下により、Siバンドはそれに相当する有機MOと並ぶことができ、Siからの電子または正孔はSiOzを通って有機MO内に入ることができる。しかし、SiOzにおける必要な電圧降下により、OLEDのターンオン電圧が10Vより上に上昇し、これらのOLEDが非効率なものになる。低い電圧OLED/Si設計は、効率を改善するためだけでなく、回路設計を容易にするためにも望ましいものである。というのは、ミクロン以下のSiトランジスタは10Vを上回る駆動電圧を容易に発生することができないからである。アノードの場合、Si表面の仕事関数を上昇させ、それにより、OLEDの動作電圧を低下させるものは、SiO

2のようなトンネル絶縁体表面改質より望ましい。

現況技術の上記の例および説明から分かるように、優れた信頼性と効率を備えたOLEDおよびそれに基づくディスプレイを実現し、TCにより放出するデバイスなどの新規のアーキテクチャを可能にするために電極材料を改良しなければならない。特に、Si基板上にOLEDアレイ又はディスプレイを作成するためには、最適化したTC OLEDアーキテクチャ用としてSi IC技術と互換性のある改良されたアノードが必要である。

本発明の目的は、新しく改良された有機ELデバイス、アレイ、およびそれに 基づくディスプレイを提供することにある。

本発明の他の目的は、改良された効率、より低い動作電圧、またはより急峻な電流/電圧特性と、信頼性、安定性、寿命の増加を備え、透明なカソード電極による発光用に最適化され、新しく改良された有機ELデバイス、アレイ、およびそれに基づくディスプレイを提供することにある。

本発明の他の目的は、Si基板上に作成された有機ELデバイス、アレイ、およびディスプレイ用の新しく改良されたアノードを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、この新しく改良された有機ELデバイス、アレイ、およびディスプレイを作成するための方法を提供することにある。

発明の概要

上記の目的は、カソードと、アノードと、その間にはさまれた有機領域とを有するOLEDを提供することにより達成され、前記アノードは、

- 一金属層と
- ーアノード改質層と
- -少なくとも1つの障壁層からなり、

前記アノードは、前記アノード改質層が前記有機領域と接触し、前記カソードにより光が抽出されるように配置されている。

本発明に関する金属層としては、どのような種類の金属も適している。例としては、Al、Cu、Mo、Ti、Pt、Ir、Ni、Au、Ag、およびその合金またはAl上のPtなどの金属スタックがある。

本発明の手法は、前処理した集積ディスプレイ回路(ここではSi ICという)を取り入れ、Si好ましいことにSi結晶ウェハの上にOLEDを作成するために特に設計されたものである。本発明は、良好な正孔注入特性を有する安定したOLEDアノードになるように既存のSiデバイスのメタライゼーションを改質するように設計されている。SiIC上のOLEDの場合、本発明の金属層は一般にSi ICプロセスの最終メタライゼーション層であり、現在のSi技術と一貫しているのは通常、A1、Cu、またはその合金である。A1、Cu、

またはA1:Cu合金のいずれもOL

EDアノードとして十分な機能は果たさないが、優れた可視スペクトル反射率を提供し、それがTCにより抽出される光の量を増加する。Si ICメタライゼーション表面は、作成プロセス、IC作成とOLED付着との間の時間、SiICが保管され出荷されたときの環境を含む多数の要因に応じて、酸化物の厚さ、粗さ、表面汚染物質の点で広く変動することができる。効率のよいOLEDの再現可能な作成のため、Siメタライゼーション・アノード特性を改良し、金属表面の初期状態の変動によって発生する影響を除去しなければならない。

本発明の手法は、ポリシリコンまたはアモルファス・シリコン・デバイスを含むピクセルおよび駆動回路での使用にも適している。

本発明のアノード改質層は、主に、OLEDへの効率のよい正孔注入を可能にするその高い仕事関数のために選択される。アノード改質層は、長期間にわたって一貫したOLEDパフォーマンスを保証するために、いわゆる有機領域(たとえば、有機HTL)の一部である隣接する有機層との安定した界面を形成しなければならない。アノード改質層は導電性または絶縁性のものにすることができる。が、OLED直列抵抗と光学吸収損の両方に対してごくわずかしか寄与しないほど十分に薄いものでなければならない。酸化物はアノード改質層として十分適している。アノード改質層の厚さは好ましいことに 0.5 nm~10 nmの間である。

本発明の単数または複数の障壁層は、電荷が金属層およびアノード改質層とのその界面を自由に通過できるようにしながら、物理的化学的障壁を形成することにより、アノード改質層を金属層から隔離する。障壁層(複数も可)は、金属層の組成またはその表面の初期状態にかかわらず、アノード改質層の付着または形成のために一貫した再現可能な表面を提供する。障壁層(複数も可)は導電性または絶縁性のものにすることができるが、OLED直列抵抗に対してごくわずかしか寄与しないほど十分に薄いものでなければならない。あるいは、障壁層(複数も可)は吸収損を回避するように高い反射性のものにすることができる。障壁

層の厚さは好ましいことに $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の間である。たとえば、TiNs たは TiNCを含む障壁層が十分適している。

Siウェアの形成のため、アノードを含むすべての層は、下にあるSi回路が 損傷しないほど十分穏やかなプロセスを使用して、すなわち、化学的または物理 的損傷をほとんど引き起こさないような低温でウェハ上に付着可能または形成可 能なものでなければならない。

本発明の一実施の形態では、Si基板上に作成されたTCを有する単一または 多層OLED構造は、正孔注入のときにアノードが安定し効率がよくなるように 、金属層と、アノード改質層と、中間障壁層(複数も可)とを含む多層アノード 構造を取り入れている。

このようなアノードをOLED構造に取り入れた結果、以

下の利点が得られる。

アノード改質層の高仕事関数と金属層からの電荷の自由通過の両方により、障 壁層(複数も可)を通ってアノード改質層への低電圧正孔注入が行われる。

障壁層(複数も可)が金属層とアノード改質層との間に用意する化学的および 物理的障壁により長期間にわたって安定したOLED動作が行われ、隣接する有機HTLとアノード改質層との界面の安定性が得られる。

金属層、障壁層(複数も可)、アノード改質層のスタックの高反射率と低吸収により、TCによる効率のよい光の抽出が支援される。

図面の説明

以下の概略図を参照して、本発明について以下に詳しく説明する。ただし、添付図面は一定の縮尺で描かれていないことに留意されたい。

第1A図は、1つの放出層と2つの電極とを有する既知のOLEDのバンド構造を示す図である(従来技術)。

第1B図は、キャリア注入用のエネルギー障壁が低減されるように仕事関数が 選択された、1つの放出層と2つの金属電極とを有する他の既知のOLEDのバンド構造を示す図である(従来技術)。

第2図は、1つの放出層と2つの金属電極とを有する他の既知の0LEDのバ

ンド構造を示す図であり、正孔注入用の

エネルギー障壁が低くなるようにアノードの仕事関数が選択され、カソードの仕事関数が放出層と十分に一致せず、前記放出層内の電子注入と放射再結合がほとんど行われないことを示す(従来技術)。

第3図は、1つの電子伝達層と1つの正孔伝達層とを有する他の既知のOLE Dのバンド構造を示す図である(従来技術)。

第4図は、本発明の第1の実施の形態の概略断面図である。

第5図は、本発明の第2の実施の形態の概略断面図である。

第6図は、本発明の第3の実施の形態の概略断面図である。

好ましい実施の形態の説明

本発明のアノード手法から恩恵を受ける第1の改良された構造について、第4 図に関連して図示し説明する。

Si基板上に作成された高性能のTC OLEDデバイスを提供するため、第4図~第6図に示すように本発明のアノード手法の恩恵を受ける改良された構造が用意され、新しいアレイおよびディスプレイの応用例が可能になる。本発明のアノードを取り入れた改良OLEDの3通りの実施の形態について、第4図~第6図に関連して詳述する。

第1の実施の形態を第4図に示す。基板45上に形成されたTC OLEDが 示されている。本構成では上部電極(カソード51)からエレクトロルミネセン ス光52が放出されるので、ほとんどすべての種類の基板45を使用することが

できる。例としては、Si、ガラス、石英、ステンレス鋼、および様々なプラスチックがある。金属層46と、障壁層47と、アノード改質層48とを含む本発明のアノードは、前記基板45上に位置している。金属層46としては、どのような種類の金属でも適している。例としては、A1、Cu、Mo、Ti、Pt、Ir、Ni、Au、Ag、その合金、またはA1上のPtなどの金属スタックがある。実施の形態に応じて、可視スペクトル反射率を提供する金属が特に十分適している。

障壁層 4 7 は、電荷が金属層 4 6 およびアノード改質層 4 8 とのその界面を自由に通過できるようにしながら、物理的化学的障壁を形成することにより、アノード改質層 4 8 を金属層 4 6 から隔離する。ただし、本発明のアノードは1つまたは複数の障壁層を含む可能性のあることに留意されたい。障壁層(複数も可) 4 7 は、金属層の組成またはその表面の初期状態にかかわらず、アノード改質層 4 8 の付着または形成のために一貫した再現可能な表面を提供する。障壁層(複数も可) 4 7 は導電性または絶縁性のものにすることができるが、OLED直列抵抗に対してごくわずかしか寄与しないほど十分に薄いものでなければならない。あるいは、障壁層(複数も可) 4 7 は吸収損を回避するように反射性のものにすることができる。障壁層の厚さは好ましいことに5 nm~100 nmの間である。

アノード改質層48は、主に、OLEDの有機領域への効

率のよい正孔注入を可能にするその高い仕事関数のために選択される。アノード 改質層48は、長期間にわたって一貫したOLEDパフォーマンスを保証するために、隣接する有機放出層(EML)49との安定した界面を形成しなければならない。アノード改質層48は導電性または絶縁性のものにすることができるが、OLED直列抵抗と光学吸収損の両方に対してごくわずかしか寄与しないほど十分に薄いものでなければならない。アノード改質層の厚さは好ましいことに0.5nm~10nmの間である。

TC51はEML49上に位置している。エレクトロルミネセンスはEML49内で発生する。第4図に示すように、光の一部はEML49およびTC51からOLEDより上の半分の空間内に直接放出される。光の他の部分は、本発明のアノード構造に向かって移動する。それもOLEDより上の半分の空間内に放出されるように、アノード構造は光を反射する。

表1:第1の実施の形態の詳細例

層	番号	材料	厚さ	本例
基板	45	石英	0.05-5mm	800 µ m
金属層	46	Ti/Al 0.01	-0.7μm/0.05-3μι	n 2nm
障壁層	47	Ni	0.01-2 μ m	30nm
アノード改質層	48	ITO	$0.003-2\mu$ m	7nm
放出層	49	PPV	50-500nm	200nm
透明カソード	51	Li:Al合金	50-1000nm	120nm

Si基板上に作成されたTC OLED用の本発明のアノードの第2の実施の形態を第5回に示す。基板25から上には、Si IC/TnN/InNOx/HTL/ETL/TC OLED構造が付着の順に示されている。第5回のSi IC25はA1の上部金属接点パッド26を含み、これは本発明のアノード内の金属層としても機能する。Si IC作成の完了後、少なくとも接点パッド26に重なるように、InN障壁層27が基板上に直接付着される。次に、このサンプルは酸素プラズマ内で、または同等に空気、蒸気、オゾン、その他の酸化環、境で酸化され、有機HTL29内への低電圧正孔注入が可能なInNOx表面アノード改質層28が用意される。TC31からETL30内に注入された電子は有機領域内の正孔と再結合し、TC31から抽出されたEL32を生成する。本実施の形態の有機領域はHTL29とETL30とを含む。ただし、いずれの場合も有機領域は少なくとも

1つの有機層を含むことに留意されたい(たとえば、第1の実施の形態を参照)。Si IC25は、単純にするため、第5図に示されていない集積回路を含む可能性がある。InNの代わりに、たとえば、他の第^{III}族窒化物を使用できるだろう。

InNは、優れた透明性を有し導電性の縮退半導体であるが、Si TC25 上の隣接するAl金属パッド26間のInN障壁層27による側方伝導により電 気的漏話が発生するほどの導電性ではないので、優れた障壁層材料である。この ような特性を有する $I \, n \, N$ は、バイアーライン (Beierlein) 他のMaterials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, Vol.2 , Paper 29に記載されているように、室温またはその付近で付着することができる。酸化し、その結果、 $I \, n \, N$ 障壁層のすぐ上に $I \, n \, N \, O_x \, r \, J$ ード改質層 2 8 を形成することによってその表面の仕事関数を増加することができるので、 $I \, n \, N$ は都合のよい選択でもある。これと同等に、 $I \, n \, N \, O_x \, r \, J$ ード改質層 2 8 を $I \, n \, N \, O_x \, r \, J$ ード改質層 2 8 を $I \, n \, N \, O_x \, r \, J$ ード改質層 2 8 を

酸化物ベースのアノード改質層の付着のためのいくつかの方法を以下に列挙する。

- ・プラズマ強化化学的気相付着法(PECVD)を含む化学的気相付着法(CVD)
- ・スパッタ付着または反応性(たとえば、酸素環境における)スパッタ付着
- ・熱蒸着
- ・電子ビーム蒸着
- ・酸素プラズマ (プラズマ支援酸化)
- ・酸化環境における熱アニーリング
- ・UVオゾン処理
- · 湿式化学酸化
- · 電気化学酸化
- ・溶液からのスピンコーティング

 または金属層26とアノード改質層28との間の拡散に対して優れた化学的物理 的障壁として動作することが保証される。

第5図に示すデバイスは、A1金属層26の高い反射率とInN障壁層27およびInNOxアノード改質層28の低い

可視スペクトル吸収から恩恵を受けるものであり、これにより、基板に向かって 放出されたEL32の多くがTC31により反射して戻ることができる。

第5図に示すアノード構造を有するデバイスは、A1/InN/InNOxア ノードとTCとの間のよりバランスの取れた電荷注入の結果として従来のITO アノードを有する同等構造より高い量子効率および電力効率を示す。

表2:第2の実施の形態の詳細例

層	番号	材料	厚さ	本例	
基板	25	SilC	0.05-1mm	500 µ m	
金属層	26 T	アルミニウム	. 0.05-2 µ ш	500nm	
障壁層	27	InN	0.01-1 μ m	20nm	
アノード改質層	28	InN0x	0.001-1 μ m	5nm	. 3
正孔伝達層	29	TAD	10-200nm	50nm	
電子伝達層	30	Alqa	10-200nm	50nm	
透明カソード	31 M	gAg/ITO 1-	20nm/10-1000nm	80nm/50nm	

Si基板上に作成されたTC OLED用の本発明のアノードの第3の実施の 形態を第6図に示す。基板33から上には、Si IC/Ni/NiOx/VzO s/HTL/EML/ETL/TC OLED構造が付着の順に示されている。 第6図のSi IC33はAl:Cu合金の上部金属接点34を含み、これは本 発明のアノード内の金属層として機能する。

Si ICの完成後、基板33のうち、金属接点層34によって覆われている部分の上に2層のNi35/NiOx36の障壁層が順に直接付着されるか、ある

いは、Ni35 障壁層が付着され、その表面がその後酸化されてNiOx36 障壁層を形成する。本発明のアノードは、HTL38 内へ正孔を注入可能なVzOs アノード改質層 37 の付着によって完成する。TC41 からETL40 内に注入された電子は有機放出層 39 内で再結合し、TC41 から抽出されるEL42を生成する。単純にするため、Si 基板内の回路は図示しない。

本発明のアノードの金属層 3.4 とアノード改質層 3.7 との間には任意に多数の障壁層 3.5、3.6 を挿入することができる。ただし、それそれの界面またはその大部分における過剰な直列抵抗によってデバイス効率を低減しないものとする。本実施の形態のNi 3.5 \angle Ni Ox 3.6 障壁層構造は、良好なデバイス効率を保証するために、Ni 3.5 金属の高い反射率と、絶縁しているNi Ox 3.6 層の透明度および厚さを頼りにしている。

Ni層およびNiOx層のない第3の実施の形態は、Al:Cu合金34とア ノード改質層37との化学反応のために不安定である。Ni35表面の酸化ある いは追加の障壁層の付着により、Ni金属はアノード改質層37からさらに化学 的に隔離される。Ni35障壁層は導電性が高いので、隣接するICメタライゼ ーション34 (第6図には図示しない) 間の側方伝導を回避するために、非常に 薄くするかまたはパタ

ーン化(第6図に示す)しなければならない。

第6図に示す本発明の金属/Ni/NiOx/VzOxアノード構造を有するデバイスは、従来のITOアノードより急峻な電流/電圧特性と、同様の電力効率を示す。

表3:第3の実施の形態の詳細例

層	番号	材料	厚さ	本例
基板	33	SilC	0.05-5mm	500 µ m
金属層	34	Al-Cu	$0.05-5\mu$ m	500nm
障壁層	35	Ni	0.1-1000nm	2.5nm
障壁層	36	NiOx	0.1-10nm	.1nm
アノード改質層	37	V 2 O 5	$0-1 \mu m$	5nm
正孔伝達層	38	NPB	10-200nm	50nm
放出層	39	Alq3:ルブレン	1-100nm	15nm
電子伝達層	40	Alq3	10-200nm	50nm
透明カソード	41	Ca/InGaN 1-2	0nm/10-100nm	10nm/80nm
		/ITO	/10-1000nm	/150nm

本発明に基づき、本発明によって使用可能になるディスプレイのいくつかの実 施の形態について以下に述べる。

上記の3通りの実施の形態またはその変更態様は、1つのディスプレイまたは アレイの一部にすることができる。たとえば、Si基板は、その上に形成された OLEDのピクセルを駆動する集積回路を含む可能性があるだろう。このため、

本発明のアノードは、Si IC基板内に形成されたアクティブ・マトリックス素子の金属接点に接続される可能性がある。回路が適切にパターン化された場合、個々のピクセルまたはピクセル群をオンにしたり、オフにすることができる。

高い量子効率および電力効率、より低いしきい電圧、急峻な電流/電圧特性を備えたアレイおよびディスプレイを実現することができる。本発明のアノードは多くの既知の手法と互換性のあるものである。

Si基板上にOLEDを統合することは有利なことである。というのは、OL ED付着の前に、たとえば、アクティブ・マトリックス、ドライバ、メモリなど のアクティブなSiデバイスを含むように基板を作成することができるからであ る。Si基板上のこのようなOLEDは、高い解像度とパフォーマンスを備えた 非常に安価で小さい面積の有機ディスプレイにすることができる。OLEDまた はOLEDアレイは、Siデバイスが乗っているこのようなSi基板上で直接成 長させるか、またはSi回路上にフリップチップのように後で個別に作成して組 み立てることができる。

問題は、Siメタライゼーションが通常はAlまたはAl合金であり、それがOLEDのアノードまたはカソード材料としては不十分なものであることである。本発明のアノードにより、安定した低電圧正孔接点を標準のSiプロセス・メタライゼーションの上に形成することができる。

使用可能な様々な有機材料のいくつかの例を以下に示す。

電子伝達/放出材料:

Alq₃、Gaq₃、Inq₃、Scq₃(qは8-ヒドロキシキノレートまたは その誘導体を意味する)およびたとえばZnq₂、Beq₂、Mgq₂、ZnMq₂ 、BeMq₂、BAlq、AlPrq₃などのその他の8-ヒドロキシキノリン金 属錯体。これらの材料はETLまたは放出層として使用することができる。

その他のクラスの電子伝達材料は、電子が欠乏し、窒素を含有する系であり、 たとえば、PBD(および多くの誘導体)などのオキサジアゾルおよびトリアゾ ール、たとえば、TAZ(1,2,4-トリアゾール)である。

これらの官能基は、ポリマー、星形およびスピロ化合物として取り入れることもできる。さらに他のクラスは、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン官能基を含む材料である。

最後に、キノリン、キノキサリン、シノリン、フタラジン、キナジリン官能基 を含む材料はその電子伝達能力に関して周知のものである。

他の材料は、ジデシルセキシチオフェン(DPS6T)、ビスートリイソプロ ピルシリルセキシチオフェン(2D6T)、アゾメチンー亜鉛錯体、ピラジン(たとえば、BNVP)、スチリルアントラセン誘導体(たとえば、BSA-1、 BSA-2)、非平面形ジスチリルアリーレン誘導体、たとえば、 DPVBi (C.ホソカワ (Hosokawa) およびT.クスモト (Kusumoto) , Internat ional Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescence 1994, 浜松 , 42を参照) 、シアノーPPVなどのシアノ置換ポリマー (PPVはポリ (p-フェニレンビニレン) を意味する) 、シアノーPPV誘導体である。

以下の材料は以下のものとして特に適している。

放出層およびドーパント:

アントラセン、ピリジン誘導体(たとえば、ATP)、アゾメチン-亜鉛錯体、ピラジン(たとえば、BNVP)、スチリルアントラセン誘導体(たとえば、BSA-1、BSA-2)、コロネン、クマリン、DCM化合物(DCM1、DCM2)、ジスチリルアリーレン誘導体(DSA)、アルキル置換ジスチリルベンゼン誘導体(DSB)、ベンゾイミダゾール誘導体(たとえば、NBI)、ナフトスチリルアミン誘導体(たとえば、NSD)、オキサジオゾール誘導体(たとえば、OXD、OXD-1、OXD-7)、N,N,N',N'ーテトラキス(mーメチルフェニル)ー1、3ージアミノベンゼン(PDA)、ペリレンおよびペリレン誘導体、フェニル置換シクロペンタジエン誘導体、12ーフタロペリノンセキシチオフェン(6T)、ポリチオフェン、キナクリドン(QA)(T・フキモト(Wakimoto)他のInternational Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescene 1

994, 浜松, 77を参照) および置換キナクリドン(MQA)、ルブレン、DCJT (たとえば、C.タン (Tang), SID Conference San Diego; Proceedings, 1996, 181を参照)、共役および非共役ポリマー、たとえば、PPVおよびPPV誘導体、ジアルコキシおよびジアルキルPPV誘導体、たとえば、MEH-PPV(ポリ(2-メトキシ)-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1, 4-フェニレンービニレン)、ポリ(2, 4-ビス(コレスタノキシル)-1, 4-フェニレンービニレン)(BCHA-PPV)、区分PPV(たとえば、E.ステアリング(Staring), International Symposium on Inorganic and Organic Electrolum inescene, 1994, 浜松, 48およびSumitomo ChemicalsのT.オシノ (Oshino) 他の1995年月例報告書を参照)。

正孔伝達層および正孔注入層:

以下の材料は、正孔注入層および正孔伝達層として適している。テトラフェニルジアミノジフェニル(TPD-1、TPD-2、またはTAD)およびNPB (C.タン (Tang), SID Meeting San Diego, 1996およびC.アダチ (Adachi) 他のApplied Physics Letters, Vol.66, p.2679, 1995を参照)、TPA、NIPC、TPM、DEH(省略形については、たとえば、P. BorsenbergerおよびD.S・ワイス(Weiss), Organic Photoreceptors for Imaging Systems, Marcel Dekker, 1993を参照)のような芳香族アミノ基を含む材料。これらの

芳香族アミノ基は、ポリマー、星形(たとえば、TCTA、m-MTDATA、Y.クワバラ (Kuwabara) 他のAdvanced Materials, 6, p.677, 1994、Y.シロタ (Shirota) 他のApplied Physics Letters, Vol.65, p.807, 1994を参照)およびスピロ化合物として取り入れることもできる。

良好な発光器、電荷伝達材料、電荷注入材料として知られる有機材料が他にも数多く存在し、さらに多くのものが発見されるだろう。これらの材料は、本発明による発光構造を作成するためにも使用することができる。有機材料に関する詳細は、R.H.マウチ(Mauch)他編「Inorganic and Organic Electroluminescence」(Wissenschaft und Technik Verlag,Berlin,Germany,1996)という書籍ならびに「1996 SID I

nternational Symposium, Digest of Technical Papers」 (第1版, Vol.XXVII, May 1996, Society for Information Display出版, 1526 Brookhollow Dr., Suite 82, Santa Ana, CA, USA) という書籍などの教科書その他の周知の文献に記載されている。

さらに、ポリマー・バインダ内に活性基を含むブレンド(すなわち、ゲストホスト)システムも可能である。OLEDの応用例のための有機材料の設計に使用する概念は、大部分は、有機光受容体に関する広範囲の既存の経験から得られたものである。有機光受容体の作成に使用する一部の有機材料に関する簡単な概要は、P.ブローゼンバーガー(Brosenberger)およびD.S.ワイス(Weiss)の前述の文献と、Teltech, Technology Dossier Service,Organic Electroluminescence (1995)、ならびに基本的文献に記載されている。

OLEDは、ポリマー分子、オリゴマー分子、および小有機分子を使用して実証されてきた。各タイプの分子から形成されたデバイスは機能的には同様のものであるが、層の付着方法は大幅に異なっている。本発明は、ポリマー、オリゴマー、または小分子に基づく有機発光デバイスについて前述したすべての形式で同等に有効である。

小分子デバイスは、慣例的に真空蒸発によって作成される。これは、本発明の アノードの形成に使用されるプロセスと互換性のあるものである。

蒸発は、ソースに対する独立制御の抵抗加熱および電子ビ

ーム加熱によってベル・ジャー・タイプのチャンバで実行することができる。また、複数の噴散セルおよびスパッタ・ソースを取り入れた分子ビーム付着システムで実行することもできる。オリゴマーおよびポリマー有機物は、基板における加熱またはプラズマ励起により後で重合することによりそれそれのモノマー成分の蒸発によって付着することができる。したがって、共蒸発によって混合物を共重合または作成することが可能である。

一般に、ポリマー含有デバイス(単一層、多層、ポリマー・ブレンド・システムなど)は、溶剤内でポリマーを溶解し、スピン・コーティングまたはドクター・ブレード技法のいずれかによってそれを基板上に拡げることによって作成され

る。基板のコーティング後に溶剤は蒸発またはその他の方法によって除去される 。この方法により、明確な多層有機スタックの作成が可能になる。ただし、各後 続層用のそれぞれの溶剤は前に付着した層を溶解しないものとする。

さらに、ポリマー分子および蒸発させた小有機分子の両方を含むハイブリッド・デバイスが可能である。この場合、一般にポリマー・フィルムが先に付着される。というのは、蒸発させた小分子層は溶剤処理にあまり耐えられない場合が多い。



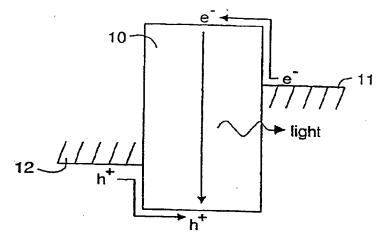


FIG. 1A (Prior Art)

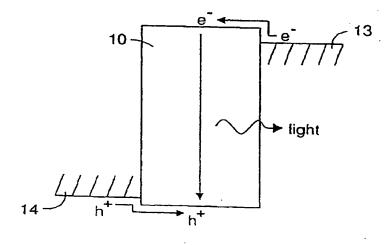
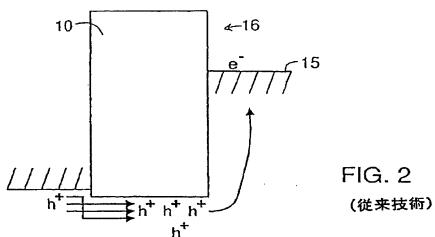
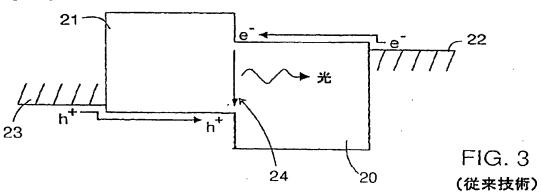


FIG. 1B (Prior Art)





【図3】



【図4】

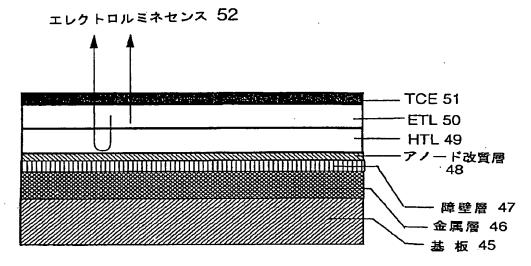


FIG. 4



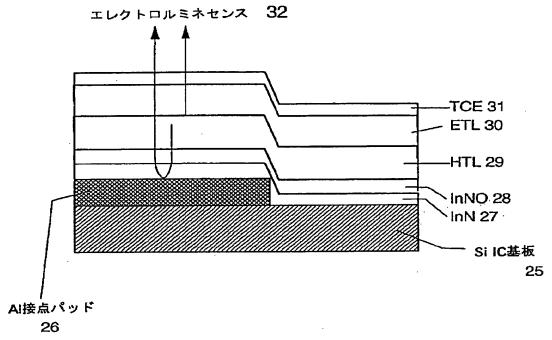
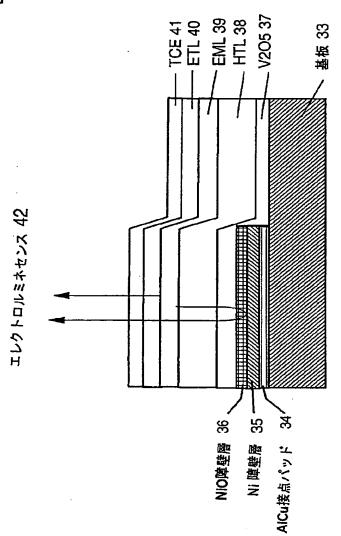


FIG. 5

. 3

【図6】



<u>5</u>



【国際調査報告】

	INTERNATIONAL SEARCH RE	EPORT	
	212241122011322	mernat App	pileation No
		PCT/IB 98	/00124
A CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/20		
According to	Dinternational Patent Classification (IPC) or to both national classification	ton and IPC	
	ŞEARCHED		
Minimum do IPC 6	reumontation eaerched (classification system followed by classification H01L H05B	n eymbola)	
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that over	ch documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	e and, where practical, equich terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev	vant passages	Refsvant to claim No.
А	WO 97 47051 A (STRITE SAMUEL CLAG (US); TANG CHING WAN (US); EASTMAI 11 December 1997 see page 21, line 1-8		1,29
А	EP 0 668 620 A (AT & T CORP) 23 August 1995 see abstract		1,29
Funt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consider a sartier of filing of "L" docume which citation of docume other of "P" docume."	ant defining the general state of the art which is not level to be of particular relevance concurrent bis published on or after the international late and which may throw doubts on priority claim(s) or is also to establish the publicationdots of another in or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or mosses art published prior to the international filing data but	T' loser document published after the inter- or priority date and not in conflict with cled to understand the principle or it invention. 'd document of particular selevance; the cains to be considered novel or curror involve an inventive stap when the do- y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combinated with one or ments, such combination being dovice in the art. '&' document member of the same patents.	the application but scory underlying the color unde
Date of the	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sec	erch report
7	October 1998	16/10/1998	
Name and r	nailing address of the ISA European Patart Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripwilk Tal. (+31-70) 340-20-40, Tx. 51 (851 apo nl Fac: (+31-70) 340-3016	Authorizad officer De Laere, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ii urmation on patent family members

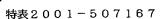
Interna | Application No PCT/IB 98/00124

1	member(s)	Publication date	
97 WO	9747050 A	11-12-1997	
95 US JP	5619058 A 7263742 A	08-04-1997 13-10-1995	
	95 US	95 US 5619058 A	

Form PCT/ISA/210 (palent family annex) (July 1992)

FΙ

H 0 5 B 33/22



テーマコード(参考)

フロントページの続き

識別記号 (51)Int.Cl.⁷ H O 5 B 33/22 (72)発明者 リール、ハイケ スイス国リュシュリコン、ヴァイトシュト ラーセ 6 (72)発明者 リース、ワルター スイス国アドリスヴィル、グスタアルダー シュトラーセ 3 (72)発明者 ザイトラー、ポール スイス国ガッテイコン、オープストガルテ ンシュトラーセ 3 (72)発明者 シトライト、サミュエル、クラゲット スイス国キルクヴァーグ、ホーンハルデン シュトラーセ 1 (72)発明者 ウエストウエーバー、ホルスト スイス国アドリスヴィル、ルッテシュトラ

ーセ 66

. 3